Über

Benzyl-*a*-naphtylamin.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

an der

Hohen philosophischen Facultät

der

Kgl. Friedrich-Alexander-Universität Erlangen

vorgelegt von

Theodor Ulrici

aus Karlsruhe.

Karlsruhe.
Druck von Ferd. Thiergarten (Badische Presse).
1892.

Nachstehende Arbeit wurde im Universitätslaboratorium des Herrn Professor Dr. O. Fischer zu Erlangen ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle Herrn Professor Dr. O. Fischer, unter dessen liebenswürdiger Leitung diese Arbeit entstanden ist, für seine Unterstützung, die er mir durch Rat und That erwies, meinen besten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535711_0004

Einleitung.

Eine sehr umfangreiche, von ausserordentlich zahlreichen Körpern gebildete Klasse der aromatischen Kohlenwasserstoffe sind die Amine, Körper, welche anstelle von einem, zwei oder drei Wasserstoffatomen des Kerns eine, zwei oder drei Amid- (NH_2) Gruppen enthalten und dementsprechend mit der Bezeichnung Monamine, Diamine, Triamine belegt worden sind. Da man jedoch die Amine auch als Alkylderivate des Ammoniak auffassen kann, dessen H durch Alkylreste ersetzt ist, so kann jedes der Wasserstoffatome dieser Amidgruppe, welche dann als Ammoniakrest auftritt, wieder durch Alkyle oder Reste anderer Kohlenwasserstoffe ersetzt werden, z. B. im Anilin, aus welchem durch Einwirkung von Benzylchlorid Benzylanilin unter Bildung von Salzsäure entsteht:

$$C_6H_5\,N\begin{cases}H\\H\end{cases} + Cl\,CH_2C_6H_5 = C_6H_5\,N\begin{cases}H\\CH_2C_6H_5\end{cases} + HCl$$

so dass wir in jeder der oben genannten drei Abteilungen der Amine wieder weitere Unterabteilungen in, je nach der Anzahl der ersetzten Wasserstoffatome der Amidgruppe, primäre, secundäre, tertiäre, quaternäre, Mono-, Di- oder Tri-Amine machen können.

Diese Amine, welche wir vom Ammoniak ableiten können, indem wir uns dessen Wasserstoffatome durch Kohlenwasserstoffreste ersetzt denken, und mit welchem

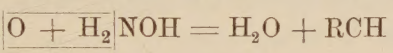
sie auch in mancher Beziehung, besonders in dem basischen Charakter, Aehnlichkeit haben, sind ganz besonders reaktionsfähige Körper und verdienen schon allein wegen ihrer Substitutionsfähigkeit ein hervorragendes Interesse. Denn neben den Amidwasserstoffen können auch noch die Wasserstoffatome des Kernes in Reaktion treten, so dass also die Reaktionsfähigkeit dadurch noch erhöht wird. Dieselbe wächst noch durch den Umstand, dass dieser Kern nicht nur aus einem Benzolring bestehen muss, sondern auch aus mehreren aneinander geschlossenen Ringen bestehen kann. Es treten dann also Reaktionen auf, welche für den aromatischen Kern charakteristisch sind.

Diese sehr zahlreichen Reaktionen sind in einer grossen Anzahl von Arbeiten beobachtet und zu weiterer Verarbeitung benützt worden. Es gehören daher die aromatischen Basen mit zu den best bekannten Körpern der organischen Chemie. Trotzdem finden sich immer noch Lücken, namentlich in der Reihe der höher molekularen Amine, welche auszufüllen sind. Professor Dr. O. Fischer veranlasste mich daher in nachfolgender Arbeit einige Beiträge zur Kenntnis der substituierten Amine zu liefern, indem er mich einige Derivate des im Verhältnis zu den übrigen primären Aminen noch wenig weiter verarbeiteten α-Naphtylamin darstellen und genauerer Beobachtung unterziehen liess.

Die Methoden, um von den primären Monaminen zu den secundären zu gelangen, sind verschieden. Es entstehen z. B. rein aromatische symmetrische secundäre Basen durch Erhitzen der primären mit ihren salzsauren Salzen, auf welchem Wege aber auch unsymmetrische, d. h. Amine, die zwei verschiedene Radikale an dem Stickstoffe gebunden enthalten, dargestellt worden sind. Eine andere Art der Bildung der secundären Amine aus den primären ist begründet in der Einwirkung von Benzaldehyd auf letztere, und zwar tritt hiebei die COH-Gruppe mit der NH_2-Gruppe in Reaktion.

Diese Reaktion der Aldehyde überhaupt auf Ammoniakbasen ist schon von Calm[1] und von Schiff[2] näher untersucht worden, und es wurde dabei festgestellt, dass die fetten Aldehyde öfters mit zwei und drei Molekülen der Base in Reaktion treten:

Es findet also dabei Wasseraustritt statt, während die beiden Radikale, oder deren mehrere, unter Kondensation zusammentreten. Eine in demselben Sinn verlaufende Reaktion ist von V. Meyer[3] bei der Bildung von Aldoximen aus Aldehyd und Hydroxylamin constatiert worden:



Noch weitere Beispiele für denselben Verlauf der Reaktion finden wir beim Phenylhydrazin, beim Dimethylparaphenylendiamin und vielen anderen Aminen.

Einer der von mir näher zu untersuchenden Körper sollte das Benzyl-α-naphtylamin sein. Um zu dieser noch einen weiteren Benzolkern als das α-Naphtylamin enthaltenden secundären, höher molekularen Verbindung zu gelangen, bediente ich mich hauptsächlich zweier Methoden.

1) Der Einwirkung von Benzylchlorid auf die Base, also des direkten Weges,

2) Der Reduktion des aus Benzaldehyd und α-Naphtylamin entstandenen Kondensationsproduktes.

Auf beide Weisen gelangte ich in der That, wenn auch mit sehr verschiedenen Ausbeuten, zu dem gesuchten Resultat nach folgenden Gleichungen:

---

[1]) Ber. XVII 2983.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 149,96. 150,194. 210,120.

[3]) Ber. XVI 822.

$$1)\ C_{10}H_7N\begin{matrix}\diagup H\\ \diagdown \boxed{H\ Cl}\end{matrix}H_2CC_6H_5 = C_{10}H_7N\overset{\diagup H}{\text{—}}CH_2C_6H_5 + HCl$$

$$2)\ C_{10}H_7N\begin{matrix}\diagup \boxed{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\ O}\\ \diagdown\end{matrix}HCC_6H_5 = C_{10}H_7N{=}HCC_6H_5 + H_2O$$

$$C_{10}H_7N{=}HCC_6H_5 + 2H = C_{10}H_7N\overset{\diagup H}{\text{—}}H_2CC_6H_5$$

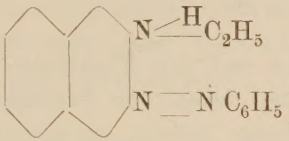
Dieses Benzyl-α-naphylamin wurde darauf verschiedenen Reaktionen unterworfen, teils um die secundäre Natur des Körpers zu begründen, teils um dessen Reaktionsfähigkeit im Verhältnis zu den einfacheren substituierten Aminen kennen zu lernen. So stellte ich, als für die Imidbasen charakterisisch, die Acetyl-Verbindung und den Nitrosokörper des Benzyl-α-naphtylamin dar, und in der That gelangen beide Reaktionen bei dem neuen Körper.

Von besonderem Interesse war mir die Nitroso-Verbindung, von welcher zu erwarten war, dass auch diese nach der von O. Fischer und E. Hepp[1] angegebenen Methode durch alkoholische Salzsäure eine Umlagerung in der Weise erleidet, dass die Nitrosogruppe aus der Imidgruppe in den Kern wandert. Der Nachweis dieser Umlagerung ist mir gelungen, jedoch musste ich von einer weiteren Verarbeitung des p-Nitrosobenzyl-α-naphtylamin abstehen, da die Ausbeuten desselben äusserst geringe waren.

Sehr glatt verläuft die Einwirkung von aromatischen Diazosalzen auf die neue Base, das Benzyl-α-naphtylamin, unter Bildung von Azoamido-Verbindungen. Ich untersuchte diesen Prozess, indem ich Diazobenzolchlorid und Diazotoluolchlorid auf Benzyl-α-naphtylamin einwirken liess, und erhielt dabei schön rot gefärbte Azokörper, u. zw. treten beide Diazosalze in p-Stellung zu dem Amidstickstoff in den Kern, da ja die Azogruppe

[1]) Ber. XIX 2991.

nur dann ohne weiteres in die Orthostellung tritt, wenn die Parastellung bereits besetzt ist, wie z. B. bei dem von Henriques[1] dargestellten Benzol-o-Azoaethyl-β-naphtylamin,



bei welchem der Wasserstoff in Parastellung bereits anders vertreten ist. Die bei der Reduktion dieser Azokörper stets eintretende Spaltung in ein Diamin und das Amin des angelagerten Kerns ist mir trotz verschiedener Versuchsbedingungen nicht gelungen.

Die am Schlusse der nachfolgenden Arbeit angeführten Kondensationen des α-Naphtylamin mit weiteren Aldehyden beruht ebenfalls auf dem oben angeführten Prinzip, und es lassen sich die durch Reduktion der Kondensationsprodukte erhaltenen Körper in gleicher Weise wie das Benzyl-α-naphtylamin jedenfalls leicht verarbeiten, zumal da die Ausbeuten bei der Darstellung derselben ziemlich ergiebige sind.

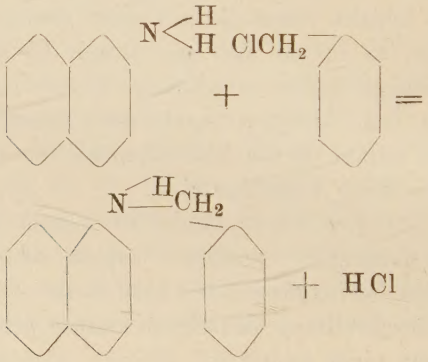
Das Benzyl-α-Naphtylamin ist schon von vielen Chemikern dargestellt worden — spielt dasselbe doch in sehr vielen Farbstoffpatenten eine Rolle —; eine ausführliche Beschreibung desselben konnte ich jedoch in der Literatur nicht finden.

---

[1]) Ber. XVII 2672.

Experimenteller Teil.

Gestützt auf die Thatsache, dass die primären Amine, analog denen der Fettreihe mit Benzylchlorid secundäre Basen liefern, versuchte ich das Benzyl-α-naphtylamin, ein α-Naphtylamin, in welchem ein Wasserstoff der Amidgruppe durch den Benzyl-Rest $C_6H_5CH_2$— ersetzt sein soll, direkt durch Einwirkung von Benzylchlorid auf α-Naphtylamin darzustellen, indem ich annahm, dass diese beiden Körper unter Austritt von einem Molekül Salzsäure sich nach folgender Formel verbinden würden:



Nach Froté u. Tomasi[1] gelingt diese Reaktion, indem man in der Wärme bei Gegenwart von wenig Zinkstaub 2 Moleküle Benzylchlorid auf 1 Molekül α-Naphtylamin einwirken lässt, wie auch schon mehrere Benzylderivate von Basen d. h. Benzylnaphtalin unter Zusatz von Kondensationsmitteln wie Chlorzink, Chloraluminium dargestellt worden sind[2]. Den Ueberschuss

[1]) Bull d. l. soc. chim. XX 68.
[2]) Ber. XXI. 357 c.

von Benzylchlorid entfernt man durch Aufkochen während einiger Zeit und trennt von dem abgeschiedenen Produkt das Zinkchlorär durch Waschen mit Wasser. Darauf wird der so erhaltene Körper in Alkohol gelöst und bis zur Syrupkonsistenz auf dem Wasserbade eingedampft. Die klebrige Masse lieferte nach dem Trocknen auf dem Thonteller durchsichtige dunkelbraune Nadeln vom Schmelzpunkt 66—70°.

Die Methode, nach welcher ich die Einwirkung des Benzylchlorids auf α-Naphtylamin zu bewerkstelligen suchte, besteht darin, dass eine abgewogene Menge α-Naphtylamin in alkoholischer Lösung mit Salzsäure schwach angesäuert und zu dieser salzsauren Lösung die berechnete Menge von fraktioniertem Benzylchlorid gegeben wurde. Dieses Gemisch wurde anfangs gelinde erwärmt, dann längere Zeit im Kochen erhalten, wobei sich allmählig ein dunkelbraunes Oel abschied, das von der übrigen Flüssigkeit getrennt und getrocknet aus Methylalkohol bläuliche Krystalle lieferte, deren Schmelzpunkt von dem des α-Naphtylamin nur um ein Geringes verschieden war. Da diese Krystalle trotz mehrfachen Umkrystallisierens nie ganz rein erhalten wurden, sondern stets ein von diesen schwer zu trennendes harziges Produkt an ihnen haftete, glaubte ich zu einem reineren Produkt zu gelangen, indem ich das resultierende Oel, nachdem es getrocknet war, der Destillation unterzog. Bei einer Temperatur von über 360° C. jedoch trat Zersetzung ein und ich erhielt als Destillat ein heller als das ursprüngliche gefärbtes Oel, das nach einigem Stehen erstarrte. Eine Analyse desselben ergab Zahlen, welche für α-Naphtylamin zutreffen. Bei einem erneuten Versuch nach derselben Methode verwandte ich statt des einen Moleküls Benzylchlorid, nach der von Meldola[2] angegebenen Darstellungsweise von Benzyl-di-

[1]) Ber. XIV. 1385.

phenylamin aus 2 Benzylchlorid und 1 Diphenylamin, 2 Moleküle Benzylchlorid, kochte einige Stunden am Rückflusskühler, bis keine Salzsäure mehr entwich, und destillierte das überschüssige Benzylchlorid ab. Auch hier schied sich ein Oel ab, das getrocknet aus Methylalkohol den obigen ähnliche, büschelförmige an einander sitzende Krystalle ergab, welche sich bei der Analyse aber eher als Dibenzyl-α-naphtylamin wie als Benzyl-α-naphtylamin herausstellten. Demnach wäre die Reaktion nach folgender Gleichung verlaufen:

$$C_{10}H_7\,N\begin{cases}\boxed{H\ Cl}\,CH_2C_6H_5\\ H\ Cl\ CH_2C_6H_5\end{cases} = C_{10}H_7\,N\begin{cases}CH_2C_6H_5\\ CH_2C_6H_5\end{cases} + 2\,H\,Cl.$$

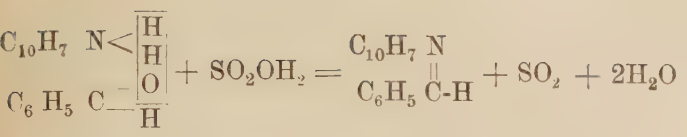
Daher wandte ich mich zu der zweiten in der Einleitung erwähnten Methode, zur Darstellung des Benzyl-α-naphtylamin durch Reduktion des Kondensationsproduktes aus α-Naphtylamin mit Benzaldehyd.

Benzyliden-α-naphtylamin.

Dieser Körper war schon früher von Papasogli[1] durch Einwirkung von Benzaldehyd auf α-Naphtylamindisulfit dargestellt worden, nachdem zuvor Schiff nachgewiesen hatte, dass die Sulfite organischer Basen mit Aldehyden ähnlich wie die Sulfite der Alkalien wohlkrystallisierte Verbindungen geben. Papasogli sättigte in Wasser suspendiertes α-Naphtylamin mit SO_2-Gas und setzte dann unter Erwärmen tropfenweise den berechneten Aldehyd zu.

Unter Entwickelung von Wasserdampf und von Dämpfen der schwefligen Säure schied sich ein hellgelbes krystallinisches Pulver ab:

[1]) Ann. 171, 135.



Es gelang mir, das Benzyliden-α-naphtylamin durch direkte Einwirkung von Benzaldehyd auf α-Naphtylamin darzustellen. Nach der Vorschrift von Claisen[1] welcher dieselbe Kondensation ausführte mit β-Naphtylamin, löste ich die zwei Molekülen entsprechende Menge α-Naphtylamin in der etwa sechsfachen Menge Alkohol und gab zu dieser Lösung langsam die 1 Molekül entsprechende Menge Benzaldehyd. Die Reaktion verläuft schon in der Kälte unter Bildung von schönen gelben, glänzenden Krystallblättchen, welche so oft aus absolutem Alkohol umkrystallisiert wurden, bis jeder Geruch nach Bittermandelöl verschwunden war. Schmp. 68°.

0,1824 gr Substanz gaben 0,5893 gr Kohlensäure und 0,0927 gr Wasser.

0,1134 gr Substanz gaben 6,1 ccm N bei 14° C und 739 mm Barometerstand.

	Gefunden	Berechnet
C	88,11 %	88,31 %
H	5,64 %	5,63 %
N	6,05 %	6,06 %.

Benzyl-a-naphtylamin.

Nach der von O. Fischer[2] gemachten Angabe, dass die aus aromatischen Aldehyden und Basen entstehenden Verbindungen vom Typus des Benzylidenanilins mit

[1]) Ann. 237. 272.
[2]) Ber. XIX. 746.

Säuren bei Gegenwart von H_2O leicht wieder in ihre Komponenten zerfallen, nahm ich die Anlagerung des H-Atoms nicht in saurer wässeriger, sondern in wasserfreier alkoholischer Lösung vor.

60 gr Benzyliden-α-naphtylamin wurden in 300 gr absolutem Alkohol gelöst und zu dieser Lösung die doppelte Menge des für zwei Atome Wasserstoff berechneten 10%igen Natriumamalgam gegeben. Die kleinen Portionen desselben bewirken schon in der Kälte anfangs eine Reaktion, gegen Schluss derselben wurde beim Eintragen der letzten Portionen des Amalgams die ganze Masse auf dem Wasserbade gelinde erwärmt.

$$C_{10}H_7\,N{=}CHC_6H_5 + 2H = C_{10}H_7\,N{<}^{H}_{CH_2C_6H_5}$$

Das in dieser reducierten Lösung enthaltene Benzyl-α-naphtylamin konnte aus dieser auf zwei Arten erhalten werden. Einmal wurde die noch warme Lösung von dem abgeschiedenen Quecksilber durch Filtrieren getrennt und dann aus dem Filtrat die freie Base mit Wasser ausgefällt. Der hiebei entstehende weisse bis rötliche Niederschlag, welcher sich nach einigem Stehen rasch dunkler färbt, erstarrte zum Teil und setzte sich in Form einer krystallinischen Kruste am Boden und den Wänden des Gefässes fest. Ein anderer Teil des Niederschlages, der sehr fein im Wasser verteilt blieb, so dass er von diesem durch Filtrieren nicht getrennt werden konnte, konnte mittels Aether ausgezogen werden. Diese ätherische Lösung wurde mit Pottasche gut getrocknet und hinterliess, nachdem der Aether verdampft war, ein braunes Oel, das mit absolutem Alkohol aufgenommen wurde. Der fest gewordene Teil des gefällten Körpers wurde zunächst auf dem Thonteller getrocknet und lieferte, nachdem seine Lösung in absol. Alkohol mit Tierkohle aufgekocht und öfters aus demselben Lösungsmittel umkrystallisiert worden war, ebenso wie das Extraktionsprodukt schöne, oft bis 1,5 cm lange,

etwas rosa gefärbte, zu strahligen Büscheln verwachsene Krystalle vom Schmp. 71—72°.

Die Analyse derselben ergab:

aus 0,2876 gr Substanz 15,5 cbcm Stickstoff bei 724,5 mm Barometerstand und 19° C.

aus 0,1601 gr Substanz 0,5124 gr Kohlensäure und 0,0976 gr Wasser;

	Gefunden	Berechnet
C	87,28 %	87,55 %
H	6,77 %	6,44 %
N	6,01 %	6,00 %

Die andere Art, nach welcher das Benzyl-α-naphtylamin aus der reducierten Lösung erhalten wurde, richtete sich nach der von O. Emmerich[1] bei der Reduktion von o-Oxybenzyliden-anilin gemachten Angabe, nach welcher das Reduktionsprodukt in Wasser gegossen wurde. Dieses Gemisch wurde mit SO_4H_2 schwach angesäuert, auf dem Wasserbad solange eingedampft, bis aller Alkohol vertrieben war, mit Wasser verdünnt und daraus die freie Base mit Na_2CO_3 ausgefällt. Diese fiel flockig aus, wurde auf dem Filter gesammelt, getrocknet und nach der Reinigung durch Kochen mit Tierkohle aus absolutem Alkohol in schönen Krystallen erhalten, welche sich mit den obigen als identisch erwiesen.

An der Luft färben sich die Krystale nach längerem Stehen rot bis blau. Sie sind löslich in Aether, Alkohol, Benzol, Ligroin und Chloroform, unlöslich in Wasser.

Salzsaures Benzyl-α-naphtylamin

erhielt ich durch Einleiten von getrocknetem Salzsäuregas in eine Lösung der Base in Aether, wobei das salzsaure Salz sofort krystallinisch ausfiel; es konnten aber

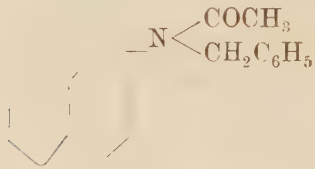
[1]) Ann. 241, 344.

bessere Krystalle von gräulich weisser Farbe und dem Schmp. 180° aus absolutem Alkohol erhalten werden.

Pikrinsaures Benzyl-α-naphtylamin

krystallisierte in schmutzig grünen Blättchen aus dem alkoholischen Gemisch der Pikrinsäure und der Base aus. Schöne gelbe Krystalle entstanden aus mit Wasser verdünntem Eisessig. Schmp. 143—145°.

Acetylbenzyl-α-naphtylamin.



Eine Lösung von Benzyl α-naphtylamin in überschüssigem Essigsäureanhydrid wurde etwa 24 Stunden lang am Rückflusskühler im Kochen erhalten, wobei sich gegen Ende der Reaktion allmählich ein hellbraunes Oel am Boden des Kolbens absetzte; von der überstehenden Flüssigkeit getrennt wurde dasselbe mit sehr wenig Alkohol aufgenommen; aus dieser Lösung erhielt ich ohne weiteres keine Krystalle, dieselbe erstarrte aber bei fortwährendem Umrühren und tropfenweisem Zusatz von Aether zu einer weisslich-grauen amorphen Masse, welche aus absol. Alkohol wasserhelle, in frischem Zustande durchsichtige Krystalle von Schm. 75° lieferte. Der Prozess verläuft nach folgender Formel:

$$C_{10}H_7\,N\!-\!\left|\begin{matrix}H+O\\ \\ CH_2C_6H_5\end{matrix}\right\rangle\!\!\left\langle\begin{matrix}OCCH_3\\ OCCH_3\end{matrix}\right| = C_{10}H_7\,N\!<\!\begin{matrix}COCH_3\\ CH_2C_6H_5\end{matrix}$$

$$+\,CH_3\,COOH$$

Diese Acetylverbindung lässt sich aus der essigsauren Lösung auch durch Eingiessen derselben in

Wasser fällen, wobei der Körper gleichfalls als Oel ausfällt und dann wie oben weiter verarbeitet werden kann.

Bei der Analyse der so erhaltenen Krystalle erhielt ich mehrere übereinstimmende Resultate z. B. aus:

0,1369 gr Substanz 0,3913 gr CO_2 und 0,0809 gr Wasser

0,1440 gr Substanz 5,75 cbcm Stickstoff bei 11° C und 747 mm Barometerstand

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{17}NO$
C	77,95 %	82,91 %
H	6,57 %	6,18 %
N	4,67 %	5,09 %

Infolge der wiederkehrenden und stets ungefähr gleichen Differenzen zwischen den gefundenen und den berechneten Zahlen, gelangte ich zu der Annahme, dass die Krystalle Krystallwasser enthielten. Und diese Annahme bestätigte sich einerseits dadurch, dass die gefundenen Zahlen mit den für die Formel $C_{19}H_{17}NO+H_2O$ berechneten übereinstimmten:

		Berechnet für $C_{19}H_{17}NO+H_2O$
C	77,95 %	77,81 %
H	6,57 %	6,48 %
N	4,67 %	4,77 %

Um mich andrerseits von der Richtigkeit obiger Annahme zu überzeugen, trocknete ich einen Teil der zu analysierenden Substanz bei 100°, liess die geschmolzene Masse wieder erstarren und erhielt nun bei der Analyse aus 0,1080 gr Substanz 0,3285 gr Kohlensäure und 0,0607 gr Wasser

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{17}NO$
C	82,95 %	82,91 %
H	6,24 %	6,18 %

Benzoylbenzyl-α-naphtylamin.

Eine Lösung von Benzyl-α-naphtylamin in Benzol wurde mit der berechneten Menge Benzoylchlorid solange

am Rückflusskühler im Kochen erhalten, bis keine entweichende Salzsäuredämpfe mehr bemerkbar waren. Darauf wurde der ganze Inhalt des Kolbens in Wasser gegossen und die hiebei ausgefallene Benzoylverbindung von der Flüssigkeit getrennt und gut ausgewaschen. Aus absolutem Alkohol erhielt ich weisse, angenehm nach Geranien riechende Krystalle vom Schmp. 105°.

Bei der Analyse ergaben

0,1079 gr Substanz 0,3374 gr CO_2 und 0,0554 gr Wasser

	Gefunden	Berechnet für $C_{24}H_{19}NO$
C	85,28 %	85,46 %
H	5,70 %	5,64 %

0,1436 gr Substanz gaben bei 747 mm Barometerstand u. 13° C. 5,13 ccm Stickstoff

Gefunden	Berechnet
3,91 %	4,15 %

Benzolazobenzyl-α-naphtylamin.

P. Griess[1] beschreibt die Einwirkung von Diazobenzolsulfosäure auf α-Naphtylamin. Später gelangten Bamberger und Schieffelin[2] durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf β-Naphtylamin zu dem Benzolazo-β-naphtylamin. Analog diesem letzten Verfahren, versuchte ich das Benzolazobenzyl-α-naphtylamin darzustellen. Eine annähernd berechnete Menge von frisch bereitetem Diazobenzolchlorid (aus 31 gr Anilin, 88 gr 40%iger HCl, 88 gr H_2O und einer concentrierten Lösung von 27 gr $NaNO_2$) wurde zu einer lauwarmen Lösung von Benzyl-α-naphtylamin in absolutem Alkohol gegeben. Hiebei färbte sich die Lösung zunächst dunkel, und es entstand allmählig ein violetter krystallinischer Niederschlag von salzsaurem Benzolazobenzyl-a-naphtylamin. Aus der alkoholischen Lösung desselben sowohl wie aus der Mutterlauge fiel auf Zusatz von Wasser und Ammoniak die

[1]) Ber. XV 2190.
[2]) Ber. XXII. 1376.

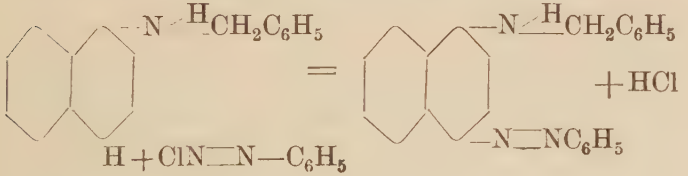
schöne rote Base, teilweise krystallinisch aus. Aus absolutem Alkohol erhielt ich von derselben prächtige rote, granatartig glänzende Krystalle vom Schmp. 125°. Die Analyse ergab:

aus 0,1755 gr Substanz 0,5270 gr Kohlensäure und 0,0838 gr Wasser,

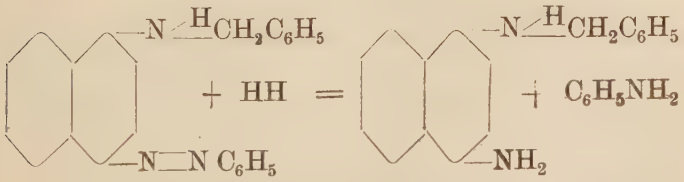
0,1114 gr Substanz 12,5 cbcm Stickstoff bei 726 mm Barometerstand und 16° C

somit:	Gefunden	Berechnet
C	81,89 %	81,89 %
H	5,31 %	5,64 %
N	12,47 %	12,46 %

Wie in der Einleitung bereits besprochen, tritt die Azo-Gruppe in die Para-Stellung zur Amid-Gruppe:



Der Theorie und zahlreichen Versuchen bei analogen Azo-Verbindungen von Aminen zufolge müsste sich das so erhaltene Benzol-azo-benzyl-α-naphtylamin durch Wasserstoffzufuhr spalten lassen in Anilin und Parabenzyl-α-naphtylendiamin:

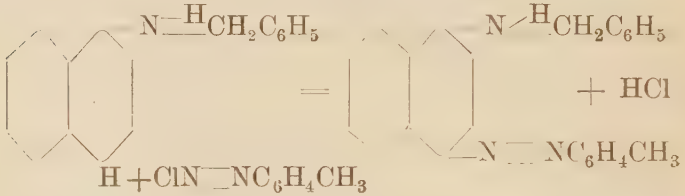


Ich versuchte die Reduktion mit Zink in essigsaurer Lösung, wobei wohl eine plötzliche Entfärbung des Azokörpers eintrat, aber ich konnte, nachdem die kochende Lösung in verdünnte Schwefelsäure filtriert war, keine

Abscheidung der schwefelsauren Base wahrnehmen. Andere Reduktionsmethoden z. B. Zinn und Salzsäure führten zu keinem bessern Resultat.

Toluolazobenzyl-α-naphtylamin.

Ebenso wie durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Benzyl-α-naphtylamin ein Azofarbstoff entstanden ist, war die Bildung eines solchen durch Einwirkung von Diazotoluolchlorid auf die Base vorauszusehen. Der Prozess verläuft analog dem vorhergehenden:



Es wurde hiebei genau so verfahren wie bei der Darstellung des vorhergehenden Azokörpers. Das salzsaure Salz des neuen Körpers fiel braun bis dunkelbraun aus, während die freie Base bezüglich der Farbe von dem Benzolazo-derivat kaum zu unterscheiden ist. Die aus absolutem Alkohol und aus Benzol erhaltenen Krystalle stehen den vorigen weit nach und schmelzen bei 118—120°.

Die Analyse ergab aus:

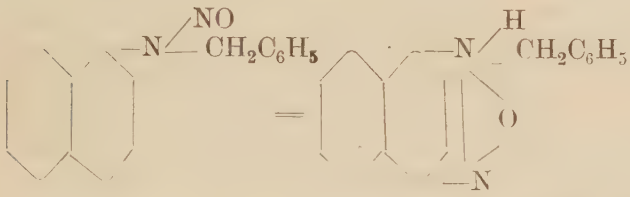
0,1683 gr Substanz, 0,5091 gr Kohlensäure und 0,0926 gr Wasser

0,1052 gr Substanz 11,5 cbcm N bei 730 mm Barometerstand und 15,5° C.

	Gefunden	Berechnet
C	82,49 %	82,05 %
H	6,12 %	5,98 %
N	12,28 %	11,93 %

Paranitrosobenzyl-α-naphtylamin.

Die secundären Amine bilden, wie bekannt, mit salpetriger Säure Nitroso-Verbindungen, u. zw. tritt die NO-Gruppe anstelle des noch freien Wasserstoffatoms in der Amidgruppe. O. Fischer und E. Hepp haben gefunden, dass durch alkoholische Salzsäure eine Umlagerung dieses Nitrosamins in eine p-Nitrosobase stattfindet, indem, wie schon in der Einleitung bemerkt, die NO-Gruppe aus der Amidgruppe in den Kern wandert.



Es ist daher mit Recht angenommen worden, dass auf direktem Wege auch die Nitrosobase dargestellt werden kann, indem man Amylnitrit und alkoholische Salzsäure auf die Base einwirken lässt. Ich verfuhr bei diesem Versuch nach der von Boeddinghaus[1] bei der Darstellung von p-Nitrosobenzylanilin gemachten Angabe und setzte zu einer alkoholischen Lösung von Benzyl-α-naphtylamin die berechnete Menge Amylnitrit nach und nach zu, wodurch eine Dunkelfärbung der Lösung eintrat. Darauf versetzte ich dieses Gemisch mit der dem Amylnitrit gleichen Menge alkoholischer Salzsäure (d. h. in der Kälte mit Salzsäuregas gesättigtem Alkohol) unter anhaltendem Umschütteln, wobei sich das Gemenge etwas erwärmte. Die Temperatur wurde dann auf dem Wasserbad etwas gesteigert und etwa eine Stunde lang auf 60 ° erhalten, um dadurch die Reaktion zu beendigen. Die dunkelgrüne Farbe des Gefässinhalts wurde immer deutlicher sichtbar. Am Boden des Kolbens schied sich eine amorphe Masse

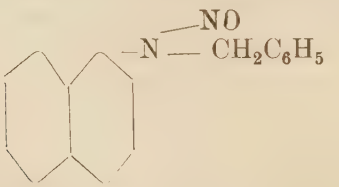
[1]) Dissertation, Erlangen 1890.

ab, welche ich in keinem Lösungsmittel zur vollständigen Lösung bringen konnte. Aus der überstehenden Flüssigkeit erhielt ich auf Zusatz von Wasser und Natriumcarbonat in wässeriger Lösung ganz geringe Mengen der Nitrosobase, im günstigsten Falle $2^1/_2$ % von der Menge des angewandten Benzyl-α-naphtylamin, während zugleich mit diesen Flocken ein Harz sich ausschied, aus welchem nichts weiter gewonnen wurde, und das die Flocken sofort fest umschloss, sodass eine Trennung der beiden Körper nur schwer möglich war. Diese Flocken hielten sich jedoch auch nicht lange in der Flüssigkeit, sondern verharzten schon nach kurzer Zeit, nachdem ihre hellbraune Farbe in dunkelbraun umgeschlagen war.

Da diese Methode in der Wärme zu nicht befriedigenden Resultaten führte, versuchte ich dieselbe bei niedriger Temperatur durchzuführen, konnte aber zunächst auch hier aus 10 gr der Base höchstens eine Ausbeute von ca. 1 gr erhalten.

So kam ich auf die oben erwähnte, von O. Fischer und E. Hepp[1] festgestellte Thatsache der Umlagerung von Nitrosaminen in p-Nitrosobasen zurück und stellte zunächst das

Benzyl-α-naphtylnitrosamin



dar: zu einer schwach sauren Lösung von Benzyl-α-naphtylamin in absolutem Alkohol, welche gut gekühlt war, wurde in kleinen Portionen und unter anhaltendem Umrühren die für eine NO-Gruppe berechnete Menge Natrium-

[1]) Ber. XIX 2991.

nitrit in concentrierter wässeriger Lösung gegeben. Während des Zusatzes des Nitrits, wobei sich das Gemenge allmählig rötlich bis grün färbte, liess ich die Temperatur durch gute Kühlung nicht über 0° steigen. Fällte ich nun hieraus mit Ammoniak oder mit Sodalösung die freie Base aus, so erhielt ich zwei Körper neben einander, einen harzigen als ersten, einen flockigen als zweiten. Das dunkelgefärbte Harz erstarrte an der Luft und löste sich teilweise in heissem Ligroin, aus welchem der gelöste Teil in schönen bräunlich roten Krystallen vom Schmp. 84° erhalten werden konnte. Diese erwiesen sich auf Zusatz von Phenol und conc. Schwefelsäure, Verdünnen mit Wasser und Versetzen mit Alkali, also auf Grund der Liebermann'schen Reaktion als das Nitrosamin.

Die Analyse bestätigte dies:

0,1964 gr Substanz gaben 0,5607 gr Kohlensäure und 0,1007 gr Wasser.

0,1154 gr Substanz gaben 11 cbcm Stickstoff bei 10° C und 731 mm Barometerstand.

	Gefunden	Berechnet
C	77,85 %	77,86 %
H	5,69 %	5,34 %
N	10,97 %	16,68 %

Der flockig ausfallende Körper zeigte denselben Schmelzpunkt, wie die bei der früheren Methode erhaltenen Flocken von Nitrosobase, sodass angenommen werden kann, dass bei der eben beschriebenen Manipulation beide Körper neben einander erhalten worden sind. Ein grosser Teil des Harzes blieb ungelöst, so dass sich eine Behandlung desselben mit alkololischer Salzsäure zum Zweck der Umlagerung nicht empfahl.

Nach zahlreichen Versuchen, welche ich noch an stellte, um zu einem befriedigenden Resultate zu gelangen, kam ich wieder auf die erste Darstellungsmethode zurück und machte die Erfahrung, dass die Ausbeuten relativ günstig und die gefällte Nitrosobase nur dann ziemlich

rein war, wenn in möglichst geringen Quantitäten gearbeitet wurde. Ich nahm daher nie mehr als 1 gr Benzyl-α-naphtylamin in Arbeit und erhielt so auf Zusatz von der berechneten Menge Amylnitrit zur alkoholischen Lösung desselben und ebensoviel alkoholischer Salzsäure eine dunkelgrün gefärbte Flüssigkeit, aus welcher sich durch Wasser und Sodalösung die Nitrosobase in bräunlich gelben Flocken ausfällen liess. Wurde der Zusatz von Amylnitrit und alkoholischer Salzsäure in der Kälte vorgenommen und das Gemisch einige Zeit sich selbst überlassen, so schieden sich nach einigem Stehen am Boden des Kölbchens dunkelgrüne Krystalle von salzsaurem p-Nitrosobenzyl-α-naphtylamin ab. Diese konnten in Alkohol gelöst werden und aus dieser Lösung nach der üblichen Weise die Nitrosobase gefällt werden. Wenn es mir auch auf diesem Wege gelang, zu dem reinsten Produkt der Nitrosobase zu gelangen, so musste ich doch von dieser Art der Darstellung Abstand nehmen, da einerseits die Menge der abgeschiedenen Krystalle stets nur eine äusserst geringe war, andererseits aber dieselben nach einigem Stehen in der Lösung mit einer zähen Harzschicht sich überzogen, von welcher sie kaum zu trennen waren. Der Schmp. dieser Krystalle liegt bei 182°.

Sobald mehr als die oben genannte Menge des Benzyl-α-naphtylamin in Arbeit genommen wurde, so stellte sich mit den Flocken gleichzeitig das Harz wieder ein, das häufig mit jenen ein nur schwer zu trennendes Gemisch bildete. Die einzige Art der Trennung beruhte auf der Unlöslichkeit eines Teils des Harzes in Benzol, worin die Nitrosobase löslich ist. Letztere ist unlöslich in Ligroin, während ein grosser Teil des Harzes sich löst. Daher konnte ich aus dieser Benzol-Lösung mit heissem Ligroin die Nitrosobase ausfällen, während die Nebenbestandteile in diesem gelöst blieben. Die Nitrosobase wurde sodann auf dem Filter gesammelt, gut getrocknet und mit sehr wenig Benzol aufgenommen. Dazu wurde vorsichtig und unter

anhaltendem gelinden Erwärmen heisses Ligroin im Ueberschuss gegeben. Beim langsamen Erkalten setzten sich am Boden des Gefässes kleine braune Krystalle fest mit grünem Oberflächenschimmer, die ebenso wie der getrocknete flockige Niederschlag bei 97—98° schmolzen und bei der Analyse aus

0,1682 gr Subtsanz 0,4797 gr Kohlensäure und 0,0803 gr Wasser, also

	Gefunden	Berechnet
C	77,78 %	77,86 %
H	5,29 %	5,34 %

ergaben. Dieser Körper lieferte die Liebermann'sche Reaktion nicht. Da bei dem Umkrystallisieren aus Benzol-Ligroin immer ein erheblicher Verlust an Nitrosobase wahrzunehmen ist, so dürfte zur Weiterverarbeitung derselben wohl direkt der gut getrocknete und mit Ligroin vorher tüchtig ausgewaschene flockige Körper benützt werden.

Salzsaures p-Nitrosobenzyl-α-naphtylamin

stellte ich dar, indem ich in eine ätherische Lösung der Nitrosobase einen trockenen Strom von Salzsäuregas einleitete, wobei sich sofort schon eine Trübung der bräunlich gelben Lösung zeigte. Nach kurzer Zeit fielen, nachdem die Farbe in Grün umgeschlagen war, neben grünen Flocken schon einzelne kleine grüne Kryställchen aus. Aus der von diesen getrennten Mutterlauge erhielt ich nach etwa 12stündigem Stehenlassen schöne dunkelgrüne Krystalle vom Schmp. 182°.

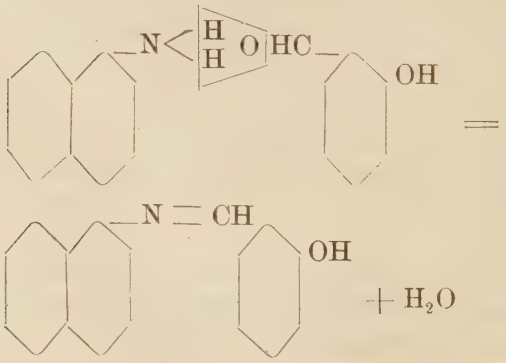
Da die Einwirkung des Benzaldehyd auf α-Naphtylamin so glatt verlief, versuchte ich noch weitere Kondensationen derselben Base mit andern aromatischen Aldehyden auszuführen, wobei ich gleichfalls, wie bei der obengenannten, zu schön kryssallisierten Körpern gelangte.

Analog dem von O. Emmerich[1] beschriebenen
o-Oxybenzylidenanilin
„ „ p-toluidin
„ „ β-naphtylamin
versuchte ich die Darstellung des

Oxybenzyliden-α-naphtylamin.

Eine alkoholische Lösung von α-Naphtylamin wurde mit der auf 1 Molekül berechneten Menge von o-Oxybenzaldehyd (-Salicylaldehyd) einige Zeit gelinde auf dem Wasserbade erwärmt. Nach einiger Zeit schied sich ein hellgelbes Oel ab, das, schwerer als die übrige Flüssigkeit, von dieser getrennt wurde und auf Zusatz von wenigen Tropfen absolutem Alkohol zu schönen nadeligen gelben Krystallen erstarrte. Auch aus der abgehobenen Flüssigkeit krystallisierte das Kondensationsprodukt in schönen gelben Nadeln aus, welche, ebenso wie die aus dem Oel erhaltenen, nach öfterem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol den Geruch nach Salicylaldehyd fast gänzlich verloren. Die so erhaltenen Krystalle sind schön gelb gefärbt und scheinen namentlich am Rande etwas ins Rote.

Die Kondensation verläuft nach der Formel:



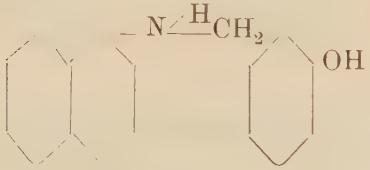
[1]) Ann. 241, 243 u. ff.

Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Der Schmelzpunkt des Körpers liegt bei 40°.

0,1499 gr Substanz gaben 0,4544 gr Kohlensäure und 0,0731 gr Wasser.

	Gefunden	Berechnet
C	82,67 %	82,56 %
H	5,41 %	5,26 %

o-Oxybenzyl-α-naphtylamin.



Das in der etwa 5- bis 6fachen Menge absoluten Alkohols gelöste aus o-Oxybenzaldehyd und α-Naphtylamin erhaltene Condensationsprodukt wurde mit der doppelten Menge des für 2 Atome Wasserstoff berechneten Natriumamalgams in kleinen Portionen versetzt. Anfangs verlief auch hier, bei öfterem Umschütteln, wie bei der Reduktion des Benzyliden α-naphtylamin, die Reaktion in der Kälte; gegen Schluss derselben erwärmte ich die ganze Masse gelinde auf dem Wasserbade, wobei sich die anfangs hellgelbe Lösung allmählig dunkler, zuletzt braun färbte. Das Reduktionsprodukt wurde von dem abgeschiedenen Quecksilber durch Filtration getrennt. Nach einigem Stehen schieden sich längliche graue bis hellbraune Krystalle ab, welche von der Mutterlauge getrennt, getrocknet und zerkleinert wurden. Nachdem deren Unlöslichkeit in Wasser festgestellt war, konnte das ihnen anhaftende, bei der Reduktion gebildete Natriumalkoholat leicht durch Suspendieren der fein verteilten Substanz in viel Wasser, worin ja das Natriumalkoholat löslich ist, von dieser getrennt werden. Der darauf getrocknete Rückstand lieferte aus absolutem Alkohol ganz wenig gelblich-braun gefärbte

Kryställchen, die in Aether und in Benzol teilweise, in Ligroïn gar nicht löslich sind und in ihrer Lösung eine schwache violette Fluorescenz zeigen. Schmp. 78°.

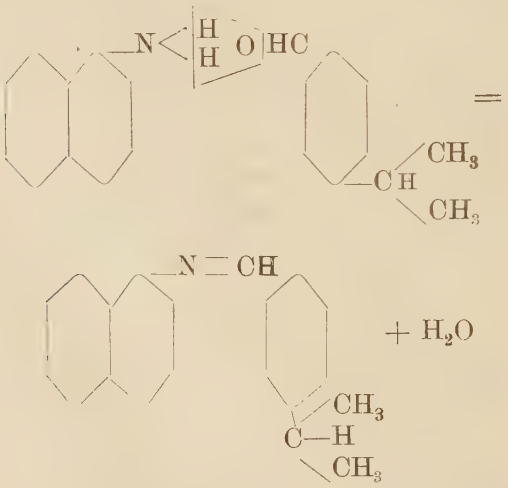
Die Analyse ergab aus

0,1839 gr Substanz 0,5542 gr Kohlensäure und 0,1005 gr Wasser. 0,1605 gr Subst., 7,5 cbcm N bei 753 mm. Barometerstand, 13° C.

	Gefunden	Berechnet
C	82,18%	81,92%
H	6,12%	6,02%
N	5,47%	5,62%

Isopropylbenzyliden-α naphtylamin.

Auch die Kondensation von α-Naphtylamin mit Isopropylbenzaldehyd (-Cuminol) verlief glatt und führte zu günstigen Ausbeuten:



Die Art der Darstellung dieser Isopropylbenzyliden-Verbindung wurde genau analog jener des Oxbenzyliden-α-naphtylamin gehalten. Das hiebei resultierende Oel er-

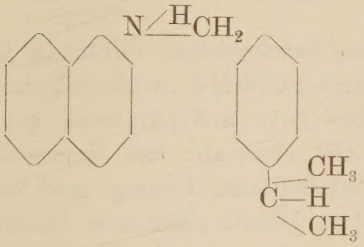
starrte jedoch nur teilweise krystallinisch, konnte aber auf Zusatz von einigen Tropfen Alkohol krystallisiert erhalten werden, während die aus der alkoholischen Lösung des Kondensationsproduktes erhaltenen Krystalle schön ausgebildet und etwas bräunlich gelb gefärbt waren. Schmp. 56°.

Die Analyse ergab aus

0,1432 gr Substanz 0,4607 gr Kohlensäure 0,1060 gr Wasser

	Gefunden	Berechnet
C	87,77 %	87,91 %
H	8,22 %	8,17 %

p-Isopropylbenzyl-α-naphtylamin.



Dieses Reduktionsprodukt des Isopropyl-Benzyliden-α-naphtylamin wurde auf dieselbe Weise wie das oben besprochene Oxybenzyl-α-naphtylamin aus dem Oxy-benzyliden-α-naphtylamin durch Behandeln einer alkoholischen Lösung mit Natriumamalgam dargestellt. Das krystallisierte Reduktionsprodukt bildete ziemlich lange, mattglänzende, gelbliche Nadeln. Schmp. 62°. Bei der Analyse gaben

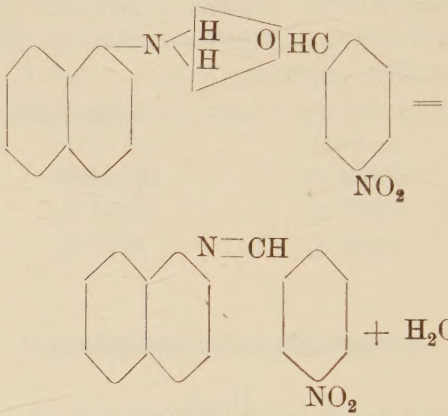
0,1646 gr Substanz 0,5270 gr CO_2 u. 0,1161 gr H_2O

0,1425 gr Substanz bei 14° C und 737 mm Barometerstand 5,20 ccm N

	Gefunden	Berechnet
C	87,32 %	87,27 %
H	7,83 %	7,63 %
N	5,20 %	5,09 %

p-Nitrobenzyliden-α-naphtylamin.

Bei dieser Kondensation des p-Nitrobenzaldehyd mit der Base:



welche den vorher beschriebenen vollständig analog verlief. indem der p-Nitrobenzaldehyd in alkoholischer Lösung zu einer ebensolchen von α-Naphtylamin gegeben wurde schied sich ein Oel nicht ab; das Kondensationsprodukt wurde aus der alkoholischen Lösung nach kurzer Zeit in schönen goldgelben, lebhaft glänzenden Nadeln schon beinahe ganz rein erhalten, so dass ein einmaliges Umkrystallisieren aus demselben Lösungsmittel zur Reindarstellung des Körpers genügte. Sehmp. 153—154°.

0,1444 gr Substanz gaben 0,3904 gr Kohlensäure und 0.0582 gr Wasser

0,1211 gr Substanz gaben bei 14° C und 736 mm Barometerstand 11,1 ccm Stickstoff

	Gefunden	Berechnet
C	73,73	73,91
H	4,48	4,35
N	10,43	10,14